

## COMPOSITE CERAMIC ELECTRONIC MATERIAL

**Publication number:** JP57089212

**Publication date:** 1982-06-03

**Inventor:** YAMAMOTO HIROTAKA; YOKOYAMA KAZUO

**Applicant:** TDK ELECTRONICS CO LTD

**Classification:**

- international: *H05B3/14; C04B35/00; H01B3/00; H01B3/12; H01C7/00; H01F1/00; H01F1/36; H01G4/12; H01G4/40; H01L35/14; H01L35/26; H05K1/03; H05B3/14; C04B35/00; H01B3/00; H01B3/12; H01C7/00; H01F1/00; H01F1/12; H01G4/12; H01G4/40; H01L35/12; H05K1/03; (IPC1-7): C04B35/00; H01B3/12; H01C7/00; H01F1/36; H01G4/12; H01G4/40; H01L35/14; H05B3/14; H05K1/03*

- european:

**Application number:** JP19800164669 19801125

**Priority number(s):** JP19800164669 19801125

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP57089212

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

15】参照)。

してみると、引用文献1に記載のAZO層(AIをドーピングした $ZnO_x$ 層)として、 $ZnAl_2O_4$ 型のスピネル構造を有する膜を採用することは、この発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者(以下、「当業者」という。)であれば容易に想到し得るものであり、この点を採用することにより得られる効果は、格別顕著な効果とは認められない。

- ・請求項2, 3
- ・引用文献1-3

引用文献3には、熱線遮蔽膜が被覆された熱線遮蔽ガラスを $600\sim 670^{\circ}C$ の範囲の温度で曲げ、冷却して強化する旨が記載されており(特許請求の範囲1, 6参照)、熱線遮蔽膜が被覆された熱線遮蔽ガラスを曲げ、強化のために熱加工処理を施すことは、当業者が適宜おこなうものである。

#### 引用文献等一覧

1. 特開平09-071441号公報
2. 特開平11-268931号公報
3. 特開昭62-235232号公報

---

#### 先行技術文献調査結果の記録

・調査した分野 IPC第7版 C03C 15/00-23/00

---

この拒絶理由通知の内容に関するお問い合わせ、または面接のご希望がございましたら下記までご連絡下さい。

特許審査第三部 無機化学/セラミックス 時田 稔

TEL. 03(3581)1101 内線3463~3465

FAX. 03(3580)6905

127

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—89212

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 G 4/12  
C 04 B 35/00  
H 01 B 3/12  
H 01 C 7/00  
H 01 F 1/36  
H 01 G 4/40  
H 01 L 35/14  
H 05 B 3/14  
H 05 K 1/03

識別記号

庁内整理番号

2112—5E  
6375—4G  
7216—5E  
6918—5E  
7354—5E  
6466—5E  
7377—5F  
7708—3K  
6332—5F

⑭ 公開 昭和57年(1982)6月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 複合セラミツク電子材料

⑯ 特 願 昭55—164669

⑰ 出 願 昭55(1980)11月25日

⑱ 発 明 者 山本博孝  
東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑲ 発 明 者 横山効生

東京都中央区日本橋一丁目13番  
1号東京電気化学工業株式会社  
内

⑳ 出 願 人 東京電気化学工業株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目13番  
1号

㉑ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1 発明の名称

複合セラミツク電子材料

2 特許請求の範囲

1) 空孔を有する材料 A の粒が材料 B 中に多数独立して分散してなる構造を具備する複合セラミツク電子材料。

2) 材料 A が、誘電体、絶縁体、磁性体、抵抗体もしくは導電体から選択される特許請求の範囲第1項記載の材料。

3) 材料 B が誘電体、絶縁体、磁性体、抵抗体もしくは導電体から選択される特許請求の範囲第1項記載の材料。

4) 材料 A および B が同質の材料である特許請求の範囲第1項記載の材料。

5) 材料 A および B が電気的または磁気的特性の若干異なる特許請求の範囲第1項記載の材料。

6) 材料 A が絶縁体でありそして材料 B が誘電

体、磁性体、抵抗体あるいは導電体である特許請求の範囲第1項記載の材料。

7) 材料 A が誘電体であり、そして材料 B が絶縁体、磁性体、抵抗体あるいは導電体である特許請求の範囲第1項記載の材料。

8) 材料 A が磁性体であり、そして材料 B が誘電体、絶縁体、抵抗体あるいは導電体である特許請求の範囲第1項記載の材料。

9) 材料 A が抵抗体もしくは導電体でありそして材料 B が誘電体、絶縁体、あるいは磁性体である特許請求の範囲第1項記載の材料。

10) 材料 A の粒の表面の少く共一部を誘電体で覆いそして材料 B が絶縁体、磁性体、抵抗体あるいは導電体から選択される特許請求の範囲第1項記載の材料。

11) 材料 A の粒の表面の少く共一部を磁性体で覆い、そして材料 B が誘電体、絶縁体、抵抗体あるいは導電体から選択される特許請求の範囲第1項記載の材料。

12) 材料 A の粒の表面の少く共一部を抵抗体も

しくは導電体でよい、そして材料 B が誘電体、絶縁体あるいは磁性体から選択される特許請求の範囲第 1 項記載の材料。

13) 材料 A の粒の全部もしくは一部を包んでいる材質が材料 B の材質と電気または磁気的特性を若干異にする特許請求の範囲第 1 項記載の材料。

14) 材料 A の粒が 3 重以上の層状材質の構造である特許請求の範囲第 1 項記載の材料。

15) 材料 A の粒の表面の材質がその内側材質に対し完全に被り切れていない構造の特許請求の範囲第 1 項記載の材料。

16) 材料 A の粒の内側第一層が抵抗体もしくは誘電体である特許請求の範囲第 1 項記載の材料。

### 3. 発明の奇創な説明

本発明は、焼成された低密度の多孔体であるが、高い信頼性を具備する焼結セラミックス電子材料に関するもので、さらに詳しく言えば、空孔を有する材料 A の粒が材料 B の中に多量に孤立して存在する材料の焼結セラミックス電子材料に関する。

低密度とするには、まず多孔体とすることが考えられる。しかし多孔体セラミックスは前述のように電気的にまた磁気的に信頼性を著しく害する。また、その機械的強度も落ち、実用に極めて不向きである。発明者らは、こうした多孔体セラミックスでも、高信頼性でありそして機械的に高強度であり、よつて上述した電子材料用途に使用できるようにする為の解決方法を幅広く検討して来た。その結果、セラミックスの構造（微構造）に大きな工夫をすることにより、上記の解決をはかれる知見を得た。本発明のそのセラミックスの特徴ある構造について、次に説明する。

まず、セラミックス空孔がセラミックス電子材料の信頼性を著しく害する理由は、その空孔が閉孔性であることによる。この空孔を閉孔性にするために、前記したように、一般には、理論密度に対して 95% 以上の高密度のセラミックスとすることが行われている。本発明の場合の目的からは、高密度化を行わずにセラミックスの空孔を閉孔性にすることが目的達成への第 1 歩である。そこで、セラ

ミックスの焼結材料はまた、焼結材質の組み合わせによつては新たな別機能を併せ持つこともできる。

電子材料用焼結セラミックスは信頼性を確保する上から多孔性を嫌い、そのために高圧の製造技術を使つて理論密度に近く、一般には 95% 以上で実用化している。

こうした高密度の電子材料とは別に、低密度であることを利用ししかも高信頼性の電子材料が最近要望されており、従来からの高密度材料ではこのような用途には応じられない。こうした用途例としては、詳細は後述するが、次のような場合がある。(1) 電波公害防止のため、建築物に付設される無数の電波吸収体。必要に応じ、遮音・防音または断熱・保温の別機能も併せ持つことも要求される。(2) 断熱・保温にすぐれた断熱基板。(3) 断熱性が良く、しかも絶縁である断熱基板。(4) 加熱・保温の両者が可能である面状熱体。(5) 同じく、断熱・保温の両者が可能である断熱断熱体。

そこで、発明者らはこれらの要求に応じうる材料を開発せんとして研究を重ねた。セラミックスを

ミックスの空孔を閉孔性にする方法の可能性を各種検討した結果、第 1 図に示すようなセラミックス構造を採ることにより所期の目的が実現されうることと想到した。

すなわち、本発明の複合セラミックスは空孔 V を有する材料 A の粒を同種または別種の材料 B で包み込み、連続した材料 B 中に材料 A の粒が多量に孤立して散在する構造で、これをセラミックスの焼結技術によつて創出しようとするものである。

この構造は、電子材料の高信頼性を害する閉孔性空孔が材料 B によつて塞がれ、しかもこの材料 B がセラミックス全体を透して連続性を有しているから、実用上の機械的強度は保持できそして所定の機能を発揮しうる。一方、空孔を有する材料 A の粒の空孔率およびセラミックス材料の中の材料 A の占有率を選択することにより、セラミックス材料の密度を幅広い範囲内で自由に制御することができる。また材料 A および B の材質、相対量等の組み合わせを考慮することにより、新たな別機能の発現も可能である。

第1図は材料Aが多孔体粒のものを示すが、材料Aが第2図に示すように中空球状体であつても同様の効果を得ることができる。

こうした構造をもつセラミックスが各種の電子用途の要求に満足できるものであることを以下の実施例で説明する。

その第1の用途例は軽量の電波吸収体である。電波吸収体は性能上、相当の厚みまたは容積を必要とするが、その重量は必ずしも必要としない。この相当の容積を従来の高密度セラミックスで作成すると重量の面で重すぎて、電波公害防止のため建物に付設する場合に剝離落下等の点から制限を大きく受ける。こうした場合、本発明の焼結セラミックスでは低密度にすることができるので軽量であり、しかも本来の電波吸収体としての機能を十分に達成可能な上、さらに建材並みの取扱いができ、実用上の用途が大きく展げ極めて有用である。第1表は本発明による電波吸収体材料の例を示す。

表 1

No.	セラミックスの種類	材 質	重量比		セラミックスの性能	
			粒(A)	粒(B)	サカ	Q
1	電 磁 波 吸 収 体	$Al_2O_3$	50	50	206	57
2		$Fe_2O_3$ をコーティングした $Al_2O_3$	60	40	178	54
3		半導体化した $Al_2O_3$	30	70	325	48

表1からわかるように、何れの場合も軽量化に成功しており、しかも材料Bが連続していることが確認され、従つて電波吸収体としての機能を満足している。また軽量であるこの電波吸収体は、多孔体であることから騒音に対して遮音・防音の機能を、さらに加えて用途によつては、同じく多孔体であることから断熱・保温の別機能を併せ持つことができ、建材として様々な分野で利用しうる。

また、この電波吸収体機能の用途では、磁性体、誘電体および抵抗体をお互いに複合して組み合わせると広範囲の周波数帯に有用であることがこれまで知られている。本発明では、この複合組み合わせを焼結セラミックスの微構造で実現することを可能とする。即ち、空孔を有する材料Aの粒とこれら粒の粒界となる材料Bとを、磁性体、誘電体および抵抗体の組み合わせにすればよい。また、さらに高性能のセラミックス材料が置まれる場合には、材料Aの粒として誘電体粒または抵抗体粒を、あるいは導電体または抵抗体材料をコーティングし

た粒を用意すると良い。表1のNo.2及び3はこれらの例を挙げたものである。

第2の用途例は、断熱・保温にすぐれた軽量のセラミックス基板である。他の発熱部品と共存して使用するとき、こうした断熱性基板のニーズがある。電子用途のセラミックス基板はアルミナ、ベリリヤ、ステアタイト、フォルステライト等の絶縁体、チタン酸塩各種の誘電体、フェライト各種の磁性体その他の材質のものがあるが、本実施例では本来の基板としての機能は材料Bが、そして断熱・保温作用は材料Aが分担している。これら第2の用途例で使用しうる複合材の例を第2表に示す。また、この第2の例の場合では、材料AとBを適当に組み合わせると、前述した軽量、断熱、絶縁以外の機能も併せ持つことも可能である。第2表のNo.2はその一例であるが、ここでは温度係数が負と正である  $CaTiO_3$  と  $MgTiO_3$  が組合わされている。このように任意の温度係数を有する温度補償用誘電体となるこれまでの知られている複合誘電体材料に本発明を応用して、この

うちの一方の材料を空孔を有する材料Aの粒とし、他方をその粒界となる材料Bとすることによつて、結果的には軽量の断熱性のある温度無償用誘電体を実現しうる。同様にして、キュリー点の異なる2つのBaTiO<sub>3</sub>系誘電体材料を組み合わせれば、誘電率が高く、しかも温度特性が良好な複合誘電体となることはこれまで知られているが、ここにも本発明を応用してこの一方の材料を空孔を有する材料Aの粒としそして他方をその粒界となる材料Bとすることにより、結果的には軽量の断熱性のある高誘電率の良温度特性である誘電体とすることもできる。さらに、例えば材料Aの粒を絶縁材とし、これに抵抗体または導電体材をコーティングして、この粒界となる材料Bは誘電体材または磁性体材とすれば、この焼結セラミツクは結果的にセラミツクの中にR-ローLのネットワークを形成した軽量の断熱性ある基板とすることができる。

表 2

No	セラミツクの構造			セラミツクの性能	
	材 質	重量比		誘 性	値
		粒	粒界		
21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	50	212	粒重、断熱、絶縁
22	0.8TiO <sub>2</sub>	80	20	276	粒重、断熱、温度無償用誘電体

第3の例は、上とは逆に熱伝導の良い、しかも軽量のセラミツク基板である。このような基板は、発熱部品が同一基板に配設されて、放熱を必要とする場合に使用される。本実施例では、材料Bは上記第2例と同じものとなされうが、材料Aは金属、合金または炭化物セラミツク等の熱伝導性の良いものが選択される。この場合の材料Aは例えば空孔を有する絶縁体材料の上に金属、合金または炭化物セラミツク等の熱伝導性の良い材料をコーティングしたものであつてもよい。これら実施例の場合は、セラミツク全体の中に熱遮断作用をする空孔が多数包含されているにも拘らず、短絡熱伝導路が形成されるので性能的には逆に熱伝導の良い、しかも軽量の絶縁基板を得ることができるのである。こうした場合のセラミツク材料例を第3表に示した。

表 3

No	セラミツクの構造			セラミツクの性能	
	材 質	重量比		誘 性	値
		粒	粒界		
31	SiO <sub>2</sub>	40	60	312	粒重、良熱伝導、絶縁
32	MoSi <sub>2</sub> でコーティングしたAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	60	238	、

第4の例は、被加熱物体の輪郭に合う形状に成形できる面発熱体であり、面積的に被加熱物体の各部の一律な加熱が可能とされると共に保温用途にも使用できる。発熱体材料は材料によつて電気比抵抗がきまるので、ある面積以上の被加熱物体に対する発熱体としては従来から線状発熱体を複数本並べて使用せざるを得なかつた。これに対し、本発明の材料の場合は発熱体材料は第4表の例で示すように材料A、Bの割合を変えることによつて、その複合となる材料の電気比抵抗値は大きくも小さくもすなわち自由に制御できるので面発熱体の設計が容易であり、線状発熱体を複数本使用する必要もない。しかも、面発熱体とした方が、被加熱物体の輪郭にびつたりと合う形状にできるので、即ち被加熱物体が凹凸のある表面輪郭を有している場合でもその形状に合うよう発熱体を賦形しうるので、加熱が各部均等化され有利であることは勿論である。さらに、本発明の材料の場合は十分な気孔を閉孔性なものとして包含しているので、被加熱物体に対し上記のような均等加熱だ

けでなく、均等保温もできる。さらに、本例の場合の材料として、例えばペルチエ効果の材料を適定すれば、被冷却物体に対する面冷却及びその保温体も製作可能である。

第 4 表

No.	セラミツクの製造				セラミツクの性能	
	材 質		重 量 比		カサ 密度	電気比抵抗
	粒 (A)	粒界 (B)	粒	粒界		
41	$Al_2O_3$	$MoSi_2$	50	50	4.7	$5.7 \times 10^{-3}$
42	$Al_2O_3$	$MoSi_2$	70	30	4.1	$8.4 \times 10^{-3}$
43	$Al_2O_3$	$MoSi_2$	85	15	3.7	$2.8 \times 10^{-2}$

第5の例は、被加熱物体に対する誘導加熱・保温体である。これは第4の例で説明したように、本発明の材料は電気比抵抗値を自由に制御できるので、第4の例とは違う線状抵抗体とした場合、この抵抗体を用いた誘導発熱設計で線状抵抗体の直径や長さを自由に選択できる有利さがある。この有利さを生かした誘導加熱体は第4の例と同じ

ように、被加熱物体に対して保温用途にも用いることができる。

本発明材料の、上述した用途についての実施例では、何れの場合も電子材料のもつ誘電性、絶縁性、電気抵抗性等の電気的性質または磁気的性質を高い信頼性でもつて利用すると共に、低密度の多孔体であるとの理由から軽量、遮音・防音、断熱・保温その他これまで要求があつても果せなかつた用途分野に本材料が適用できることを説明したが、これらの例以外にも多くの用途のあることは勿論である。

以上の用途を実現できる本発明の材料の製造の実現には極めて高度な作製技術の裏づけが必要である。その製法について若干例により以下説明する。

本発明の材料は、創造的には材料Aと材料Bをよく混合して成形し、これを焼結すれば製造可能であるように見えるが、そう容易なものではない。こうした一般的なセラミツクの製法をそのまま適用するには、工程の一部について若干の技術的難

題を解決する必要がある。また、用途に応じる材料A、Bの組み合わせによつては、一般のセラミツクの製法そのままではたとえその工程の一部に修正を加えても実現不可能な場合すらある。この場合には特別な方法によらねばならない。

まず、一般的なセラミツクの製造工程を本質的にとる方法について、発明者らが遭遇して来た技術的課題を説明する。材料Aとしては、本発明の用途によつては、予め用意した空孔を有する材料を用いることは可能である。この材料Aを用いたとして、まず工程上、最初に直面することは、成形前に材料Bと混合するとき、両者の密度の差が大きいだけに、混合が十分一線にはならないことである。この材料A、Bの混合が十分でないとき、成形・焼結後のセラミツクは、例えば材料Bの延展性が場所によつて変動されず、また材料A、Bの容積比が場所によつて大きく異なるといった現象が生じる。また、次の成形工程でも、成形加圧によつて機械的強度に弱い材料Aが破壊され、結果的に焼結後のセラミツクは材料Bの中に囲まれ

た材料Aの空孔が計画より少量になつてしまうことがある。また、焼結過程で、材料A、Bがお互いに反応、固結すると、例えば当初あつた材料Aの中の空孔の量は結果的に小さくなり計画通り制御できなくなる。また、反応、固結の程度がお互いに特徴であつても、材料間の熱膨張係数の差による焼結クラックが発生しやすい。このような多くの技術的課題を解決しないと、本発明の意図する材料として十分な効果が発揮できない。

これらの欠点を出さないようにする為、次のような配慮が必要である。まず、材料Aは材料Bより膨張係数の高いものが選ばれる。次に、この条件が満たされても、焼結時に両者の反応、固結の程度が相違で済む組み合わせを選定することが望ましい。次に材料A、Bの両者の熱膨張係数の差が小さいことが望ましい。また、特にどちらかに例えば $ZrO_2$ 等のような異状膨張をもつものを使用する場合には、 $CaO$ 、 $MgO$ を少量添加する等してこれを安定化させておくことも必要である。このような材料A、Bの組み合わせを限定するような条件

は上記以外にもあるが、こうした条件は本発明の用途からみてその用途を限定することになる。すなわち、用途からみて選定されるべき材料A、Bの組み合わせが上記したような条件に反したときはどうするかが問題である。このときは、次のような方策をとると好都合である。つまりA、B両者の間に中間層が設けられる。この中間層の材質は役目によつてA、B両材料に基づいて定められる。材料A、B両者お互いの反応、固結がはげしいときは、両者に対し反応・固結の程度の低い第3の材質のものを予め材料Aの表面にコーティングしておくといふ。本発明の焼結セラミックス製造にした場合、この第3の材質層があつてもそれを薄くしておくことにより用途上は無視できる。また材料A、B両者の熱膨張係数に大きな違いがある場合は、この中間層が熱膨張係数の差の緩衝体になれるように第3の材質を選定すればよい。勿論、これらの中間層は役目の都合上、一材質でなく、複合材質の層状構造のものとしてもよいことを記載されたい。

なお、この中間層はこうしたセラミックス製法上の必要性のためだけでなく、この中間層を積極的に利用して特性強化または新しい機能の発現の目的に使うこともできる。一例として本発明の用途の第1の例について添2として挙げてある。

次に問題となるのは、材料A、B両者の容積混合比である。一般には、材料Aの粒界となる材料Bの量が容積比で60%程度以上となると、低密度すなわち用途面からいうと軽量・遮音・防音、断熱・保温という観点からうまみがない。この材料Bの量が容積比で60%程度以内、特に30%程度以内、用途によつてはさらに20%程度以内であると、本発明の材料としての特徴が顕著の上で大きく発揮できる。しかるに、このような材料Bの低容積比はその連続性を確保する点で技術的には極めて難しい。しかし、複合セラミックス焼結技術と関連して、材料Xを取巻きその粒界を構成する材料Yの構造を創出するのに、粒界の材料Yに対し材料Xがある相対比にあれば実現が非常に容易であることが既に発明者らの一人によつて

確認されている（特開昭52-40793号）。ここでは、材料Xに相当するものとして少なくとも20 $\mu$ の団粒々子が提案された。本発明でもこの手法を活用して上記団粒々子Xの代りに空孔のある材料Aに置き換え、それを少なくとも20 $\mu$ の大きさにすれば本発明の実現が容易になる。すなわち、通常の混合方法によつても、こうした配慮によつて材料A、Bの混合をより一様にするのが容易となる。

上記方法とは異なる特別な方法としては、予め用意した材料Aを成形可能な可塑性を保有する材料Cの溶液に浸し、これを成形し乾燥・焼結の過程で材料Cを例えば、酸化、還元、窒化等によつて材料Bに変える方法も実施できる。こうすることによつて粒界側の材料Bを低容積比とすることもできる。

以上、本発明による焼結セラミックスの新規な構造、およびその用途、更にはこの構造を実現する方法について詳細に説明した。本発明は、電子材料分野において新たな有用性を与えるものである。



4. 図面の簡単な説明

第1及び2図は本発明材料の構造の概略を示す。

A : 多孔材料粒

B : 粒界材料

V : 空孔

代理人の氏名

倉

内

基

弘



同

倉

橋

映

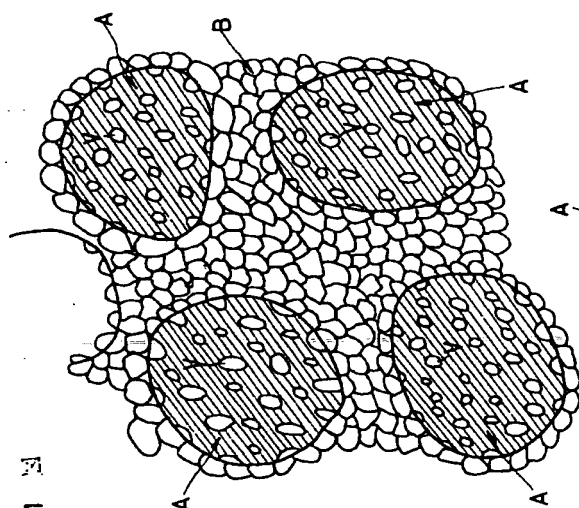


図1

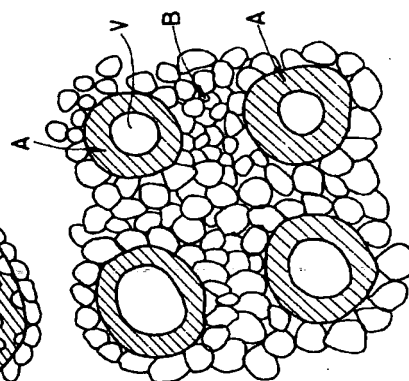


図2